

学校编码: 10384

学号: 200436018

分类号_____密级_____

UDC_____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

部分锌-稀土合金相平衡的热力学计算

Thermodynamic Assessments of Phase Equilibria in Some
Zn-Rare Earth Systems

陈 星

指导教师姓名: 王翠萍 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2007 年 6 月 21 日

论文答辩时间: 2007 年 7 月 9 日

学位授予日期:

答辩委员会主席: ____

评阅人: ____

2007 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（☒）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘 要

近年来, 锌合金因其优良的综合机械性能、铸造性能和加工性能, 使其开发应用成为金属材料科学研究的热点之一。锌合金中加入稀土元素, 在提高锌合金硬度、尺寸稳定性、抗氧化性、抗拉强度以及抗晶间腐蚀等方面都有重要作用。稀土元素在锌合金中的多种有益作用, 促成了其在锌合金中日益广泛的应用和含稀土的锌合金的不断开发。为了更有效地优化合金成分、改进合金性能, 有必要掌握合金体系的相图和热力学信息。

本文在收集、整理、分析和比较相关热力学数据的基础上, 利用瑞典皇家工学院开发的Thermo-Calc软件, 将相平衡信息和热力学数据联系起来, 对部分锌-稀土合金体系进行了热力学优化与计算, 优化了体系中各相的热力学参数。其主要研究工作如下:

(1) 系统地收集、整理和评估现有的热力学和相图数据, 采用合适的热力学模型, 利用Thermo-Calc软件, 对Zn-Ce、Zn-Pr、Zn-Nd和Zn-Sm四个二元系进行了热力学优化与计算, 获得了准确描述各相的合理的热力学参数。

(2) 利用优化得到的Zn-Ce二元系的热力学参数, 结合已报道的Al-Zn和Al-Ce二元系的优化结果以及现有的Zn-Al-Ce三元系的相平衡实验信息, 对Zn-Al-Ce三元系进行了热力学优化与计算。

(3) 利用优化得到的Zn-Pr二元系的热力学参数, 结合已报道的Al-Zn和Al-Pr二元系的优化结果以及现有的Zn-Al-Pr三元系的相平衡实验信息, 对Zn-Al-Pr三元体系进行了热力学优化与计算。

本论文的研究结果为进一步建立多元锌-稀土合金的热力学数据库奠定了基础, 并为研究与开发含稀土的锌合金提供了重要的理论参考依据。

关键词: 热力学优化; CALPHAD; 锌-稀土合金

Abstract

Zinc alloys have been attracting much attention over recent years due to their excellent mechanical, wear-resistant, and castability properties etc. Rare earths elements are often added in Zinc alloys to enhance the hardness, dimension stability, oxidation resistance, tensile resistance and intergranular corrosion resistance properties of the alloys.

To improve our understanding of the precipitating process and design alloys compositions, it's necessary to investigate the phase diagrams and thermodynamic data of the involved systems.

In this paper, a large number of thermodynamic data are collected, sorted and compared. By combining the phase equilibria information and the thermodynamic data, the thermodynamic assessments of some Zn-Re (Rare earth) binary systems and Zn-Al-Re ternary systems are conducted with the proper thermodynamic models by using the Thermo-Calc software developed by the Sweden Royal Institute of Technology. Our major research efforts are as following:

(1) Thermodynamic assessments and optimization of the Zn-Ce、Zn-Pr、Zn-Nd and Zn-Sm binary systems. A set of self-consistent, reasonable and reliable thermodynamic parameters is obtained for each binary system, which describes the Gibbs energies of the solution phases and the intermediate phases.

(2) Thermodynamic assessment of the Zn-Al-Ce system. Basing on the optimized thermodynamic parameters of Zn-Ce system, we calculated and optimized the phase equilibria in the Zn-Al-Ce system by combining the thermodynamic parameters of the Al-Ce, Al-Zn systems and the available experimental data of Zn-Al-Ce system in literatures.

(3) Thermodynamic assessment of the Zn-Al-Pr system. Basing on the optimized thermodynamic parameters of Zn-Pr system, we calculated and optimized the phase equilibria in the Zn-Al-Pr system by combining the thermodynamic parameters of the Al-Pr, Al-Zn systems and the available experimental data of Zn-Al-Pr system in literatures.

The resultant datasets can be applied to build higher order Zinc alloys database and offer a reliable basis for alloys design of advanced Zinc-Rare earth base materials.

Keywords: Thermodynamic optimization; CALPHAD; Zinc-Rare earth alloys

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

第一章 绪论	1
1.1 锌合金的研究现状	1
1.1.1 锌的特点及应用.....	1
1.1.2 锌合金的分类、特点及应用.....	1
1.1.3 稀土元素在锌合金中的应用.....	3
1.2 相图及相图计算技术	4
1.2.1 相图及其应用.....	4
1.2.2 相图计算技术.....	6
1.2.2.1 相图计算的发展历程.....	6
1.2.2.2 相图计算的应用.....	7
1.2.2.3 相图计算的理论基础.....	8
1.2.2.4 Thermo-Calc 软件与程序.....	8
1.3 本论文的研究内容	10
第二章 热力学模型	12
2.1 常用的热力学模型	12
2.1.1 理想溶体模型.....	12
2.1.2 正规溶体模型.....	13
2.1.3 亚正规溶体模型.....	14
2.1.4 亚点阵模型.....	14
2.2 本研究中采用的热力学模型	15
2.2.1 纯组元.....	15
2.2.2 液相和端际固溶体相.....	16
2.2.3 化学计量比相.....	17
2.2.4 金属间化合物溶体相.....	17
第三章 Zn-Re 二元系相平衡的热力学计算	20
3.1 Zn-Ce二元系	20

3.1.1 实验信息.....	20
3.1.2 热力学优化与计算过程.....	21
3.1.3 结果与讨论.....	21
3.2 Zn-Pr 二元系.....	30
3.2.1 实验信息.....	30
3.2.2 热力学优化与计算过程.....	30
3.2.3 结果与讨论.....	31
3.3 Zn-Nd二元系.....	39
3.3.1 实验信息.....	39
3.3.2 热力学优化与计算过程.....	39
3.3.3 结果与讨论.....	40
3.4 Zn-Sm二元系.....	48
3.4.1 实验信息.....	48
3.4.2 热力学优化与计算过程.....	48
3.4.3 结果与讨论.....	49
第四章 Zn-Al-Re 三元系相平衡的热力学计算.....	57
4.1 Zn-Al-Ce三元系.....	57
4.1.1 Zn-Al-Ce 三元系相平衡的研究现状.....	57
4.1.1.1 基础二元系.....	57
4.1.1.2 Zn-Al-Ce 三元系.....	57
4.1.2 热力学优化与计算过程.....	58
4.1.3 计算结果与讨论.....	59
4.2 Zn-Al-Pr 三元系.....	67
4.2.1 Zn-Al-Pr 三元系相平衡的研究现状.....	67
4.2.1.1 基础二元系.....	67
4.2.1.2 Zn-Al-Pr 三元系.....	67
4.2.2 热力学优化与计算过程.....	67
4.2.3 计算结果与讨论.....	68
第五章 结论.....	74

参考文献.....	75
致谢.....	79
攻读硕士学位期间发表论文.....	80

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENTS

CHAPTER 1 Introduction.....	1
1.1 Research progress of Zinc alloys.....	1
1.1.1 Properties and applications of Zinc.....	1
1.1.2 Varities, properties and application of Zinc alloys.....	1
1.1.3 The use of rare earths in Zinc alloys.....	3
1.2 Phase diagrams and CALPHAD method.....	4
1.2.1 Phase diagrams and its application.....	4
1.2.2 Introduction of CALPHAD method.....	6
1.2.2.1 History of CALPHAD method.....	6
1.2.2.2 Application of CALPHAD method.....	7
1.2.2.3 Theory foundation of CALPHAD method.....	8
1.2.2.4 Introduction of Thermo-Calc Software.....	8
1.3 Major contents of this work.....	10
CHAPTER 2 Thermodynamic models.....	12
2.1 Introduction of thermodynamic models.....	12
2.1.1 Ideal solution.....	12
2.1.2 Regular solution.....	13
2.1.3 Sub-regular solution	14
2.1.4 Sublattice model.....	14
2.2 Thermodynamic models used in this work.....	15
2.2.1 Pure elements.....	15
2.2.2 Liquid and other solutions.....	16
2.2.3 Stoichiometric phases	17
2.2.4 Extended solid solution.....	17
CHAPTER 3 Thermodynamic optimization of Zn-Re binary systems	
3.1 Zn-Ce binary system.....	20

3.1.1 Experimental information.	20
3.1.2 Optimization process.	21
3.1.3 Results and discussion.	21
3.2 Zn-Pr binary system.	30
3.2.1 Experimental information.	30
3.2.2 Optimization process.	30
3.2.3 Results and discussion.	31
3.3 Zn-Nd binary system.	39
3.3.1 Experimental information.	39
3.3.2 Optimization process.	39
3.3.3 Results and discussion.	40
3.4 Zn-Sm binary system.	48
3.4.1 Experimental information.	48
3.4.2 Optimization process.	48
3.4.3 Results and discussion.	49
CHAPTER 4 Thermodynamic optimization of Zn-Al-Re systems. .	57
4.1 Zn-Al-Ce ternary system.	57
4.1.1 Research progress of phase equilibria of Zn-Al-Ce ternary system.	57
4.1.1.1 Basic binary systems.	57
4.1.1.2 Zn-Al-Ce ternary system.	57
4.1.2 Optimization process.	58
4.1.3 Results and discussion.	59
4.2 Zn-Al-Pr ternary system.	67
4.2.1 Research progress of phase equilibria of Zn-Al-Pr ternary system.	67
4.2.1.1 Basic binary systems.	67
4.2.1.2 Zn-Al-Pr ternary system.	67
4.2.2 Optimization process.	67
4.2.3 Results and discussion.	68
CHAPTER 5 Conclusions.	74

References	75
Acknowledgements	79
Publications	80

厦门大学博士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 锌合金的研究现状

1.1.1 锌的特点及应用

锌是一种银白而略显蓝色的两性金属，在地壳中含量丰富，它以化合物的形式广泛存在于自然界中。锌的矿物储量在全球居第三位，仅次于铝和铜^[1]。主要的锌矿石为闪锌矿 (ZnS) 和菱锌矿 (ZnCO_3)。

锌的原子序数为 30，原子量 65.38，熔点 $419.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，沸点 $907\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在未合金化时，它是一种较软的金属，其强度和硬度值要比锡和铅大，但比铝和铜小。纯金属在铸造后，如在水中淬火，可变得相当硬。商品锌因含有杂质，因而性脆而硬度高。因其蠕变抗力低，不能直接用于承载。但是如果加入某些合金元素如 Ti 及 Cu 等，蠕变抗力会增加许多倍。锌的抗腐蚀性能好。锌在常温下不被干燥的空气、不含二氧化碳的空气或干燥的氧所氧化。在常温下与湿空气接触时，表面会逐渐被氧化生成主要成分是碱式碳酸锌 $[\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2]$ 的白色致密的薄膜层，这种薄膜层可以保护锌的内部不被继续腐蚀^[2]。

金属锌广泛用来作为其它金属的自牺牲性保护层。由于锌资源丰富，价格低廉；另外锌的电极电位较铁为负，对钢铁基体来说它是阳极性镀层，能起到电化学保护的作用，也就是用锌的牺牲来保护钢铁基体。镀锌层经铬酸盐处理后非但能得到漂亮的外观，而且还能大大提高其抗腐蚀能力。因此，锌是电镀金属中用量最大的一种金属，据粗略统计，它在电镀总量中所占的份额要达到 60% 以上，可以说是最量大面广的一种镀层金属^[3]。

1.1.2 锌合金的分类、特点及应用

锌基合金的研究和开发起源于二十世纪初，当时主要是 Zn-4Al 压铸合金，广泛应用于航空工业和汽车工业，到 20 世纪的六、七十年代，薄壁压铸技术的发展带动了锌压铸件的发展，同时新的铸造锌合金也得到了发展，开辟了锌的新兴应用领域。

锌合金种类很多，分类方法也不尽相同，按习惯和应用方式，大致有三种分

类方法^[4]。

1. 按合金成分分类

锌合金按成分可分为四类：Zn-Al 系、Zn-Cu 系、Zn-Pb 系和 Zn-Pb-Al 系。

- (1) Zn-Al 系合金一般含有少量的 Cu、Mg，以提高强度和改善耐蚀性。具有较高的铸造流动性及较低的熔点，可广泛用于压铸或重力铸造。
- (2) Zn-Cu 合金一般还含有 Ti，也称 Zn-Cu-Ti 系合金，该合金是抗蠕变合金，有时为进一步改善抗蠕变性能也加入少量 Cr。
- (3) Zn-Pb 系合金一般用做冲制电池壳用，并可制成各种小五金及体育运动器材等。
- (4) Zn-Pb-Al 系合金用于镀锌行业。近些年有些镀锌行业人员主张取消 Al，单纯使用 Zn-Pb 合金。

2. 按加工方式分类

按加工方式，锌合金主要分为三类，铸造合金、变形合金和热镀锌合金。

铸造合金又分为压力铸造合金、重力铸造合金等。其中，Zn-Al 合金和 Zn-Cu-Ti 合金即可直接铸造，又可进行变形加工。Zn-Al 合金因其具有超塑性曾引起人们大力关注^[5]。

3. 按性能和用途分类

(1) 抗蠕变锌合金

也就是前述 Zn-Cu-Ti 合金，它可通过变形生产所需要的零件，也可以直接压铸制品。

(2) 超塑性锌合金

指 Zn-Al 二元合金，它在一定的组织条件和变形条件下，能呈现出极高的延伸率。对于加工一些形状复杂的零件，有独到之处。该合金在美国、英国和日本研究较多，并得到了应用。

(3) 阻尼锌合金

也叫减震锌合金，是一种 Zn-Al 系合金，它可以降低工业噪声和减轻机械震动，是一种有发展前景的新型结构材料。

(4) 模具锌合金

该合金在日本、西欧成功地应用于汽车制造行业，日本还制定了该合金的国

家标准 ZAS (冲压用锌合金)。

(5) 耐磨锌合金

主要用作轴承材料，该合金具有磨擦系数低，对油有较高的亲合力，机械性能优异等特点。

(6) 防腐锌合金

指牺牲阳极和作为喷镀、热浸镀等用的锌合金。

(7) 结构锌合金

主要用来制造结构零件，一般为 Zn-Cu-Ti 合金和 Zn-Al 合金。

近几十年来，锌合金的用途越来越广泛，用量越来越大，世界各国已开发出多种牌号的中强度及高强度的锌合金以满足不同的需求。

1.1.3 稀土元素在锌合金中的应用

与许多有色金属合金相比，锌合金具有优异的铸造性能及良好的力学性能，近年来，随着锌基合金的发展，其性能也不断得到提高^[6,7]。锌合金虽然具有许多优良的性能，但在使用过程中，仍然存在塑性差、易晶间腐蚀、尺寸不稳定等一系列缺陷。为改善锌合金的使用性能，拓宽其应用领域，人们常采用合金化、变质及热处理等方法对锌合金^[5]进行处理，以改善合金的组织结构，成分偏析及尺寸不稳定等不利因素，进而提高合金的强韧性、耐磨性、耐腐蚀性、抗疲劳性及高温力学性能，扩大锌合金的应用范围。近年来，关于锌合金的基础研究主要集中在以下几个方面^[8]：相变热力学、动力学包括相图的研究；锌合金的腐蚀机理、“老化”抑制的办法；合金化理论的研究，添加Cu、Mg和稀土等元素后的合金强化机制。

稀土类元素是化学周期表中第三副族中原子序数从 57 至 71 的 15 个镧系元素，再加上与其电子结构和化学性质相近的钪 (Sc) 和钇 (Y)，共计 17 个元素。锌合金中常用的稀土元素 (Re) 是镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钇 (Y) 等^[2]。

稀土元素是有色合金中使用的重要元素，有色金属中加入适量稀土元素，可以提高合金在室温及高温下的机械性能和物理性能。稀土元素对有色金属合金性能的影响，是基于它的变性作用、纯化作用、细化作用以及与一系列低熔点杂质

形成难熔化合物能力的合金化作用^[9,10]。稀土元素在钢铁、铝合金和铜合金中起到了有益作用,并产生明显的经济效益。稀土元素也是锌合金中的常用元素。稀土元素在锌合金中的应用亦表明其具有提高其强度、硬度和尺寸稳定性、抗氧化性、抗拉强度以及抗晶间腐蚀耐磨性,延缓锌合金“老化”过程,增加材料使用寿命的效用^[11,12]。

稀土元素的加入以改善锌合金的性能的应用很多。如80年代初,由国际铅锌研究组织 (ILZRO) 资助开发的Ganlfan热镀合金,在Zn-Al中加入微量稀土元素,使得镀层耐蚀性比常规热镀锌层提高1~2倍^[10]。传统打字机字头的锌合金中由于加入0.02%~0.05%的稀土元素金属,从而使其硬度、强度、冲击韧性、脆断、抗老化等性能都得到了改善。未加稀土时合金硬度为HV120,加稀土后提高到HV150,延长了使用寿命^[10]。研究发现,在ZA27 (主要成分: W (Al) = 26 %~28 %, W (Cu) = 2.0 %~2.5 %, W (Mg) = 0.01 %~0.02 %, 其余为Zn) 合金中加入稀土元素变质细化晶粒,提高合金的力学性能和耐磨性,取得了显著效果^[13]。宋人英^[14]与于年中在热镀锌合金中加入稀土元素,对其成型性、附着性、耐蚀性等方面进行的研究发现:稀土元素对Zn-Al-Mg合金流动性提高显著,镀层均匀程度提高26.3~38.5%,粗糙度降低。同时,镀层附着性能、耐蚀性能亦有所提高。

可以预见,随着对锌合金需求的增加,稀土元素在锌合金中的应用研究必将进一步拓展,并将得到不断改进和完善。因此,稀土元素在锌合金中应用的研究与开发仍将是锌合金领域的研究热点之一。我国是一个稀土资源十分丰富的国家,已探明的稀土储量占世界稀土储量的80%以上,开发含有稀土元素的高品质的锌合金材料在我国具有独特的优势。

1.2 相图及相图计算技术

1.2.1 相图及其应用

相图又称为相组成图与相平衡图,是对处于平衡状态下的物质的组成、相结构和外界条件相互关系的几何描述^[15,16]。从几何角度看,相图的形态由液相线(面)、固相线(面)、固溶度线(面)和其它相变线(面)所组成的,每一个相区对应着材料一定的平衡组织状态,而一定的平衡组织对应着材料一定的物理化学

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库